

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-203824

(P2002-203824A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-リ-ト* (参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 Q 5 F 0 4 3
21/308		21/308	G

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-401069 (P2000-401069)

(22) 出願日 平成12年12月28日 (2000.12.28)

(71) 出願人 396011015

株式会社スーパーシリコン研究所

群馬県安中市中野谷555番地の1

(72) 発明者 川副 公之

群馬県安中市中野谷555番地の1 株式会

社スーパーシリコン研究所内

(72) 発明者 山下 純一

群馬県安中市中野谷555番地の1 株式会

社スーパーシリコン研究所内

(74) 代理人 100092082

弁理士 佐藤 正年 (外1名)

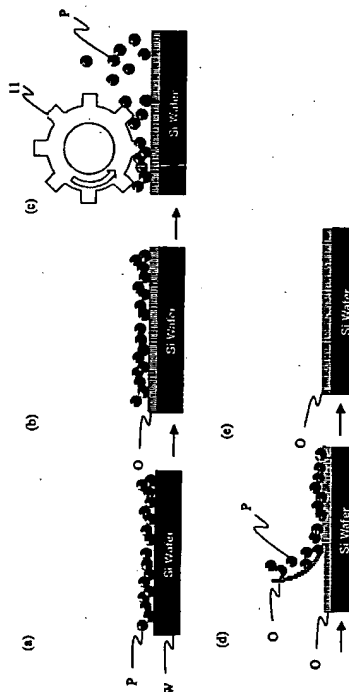
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウエハ洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 短時間で確実にウエハ表面のパーティクルの低減を図る。

【解決手段】 仕上げ研磨後の半導体ウエハの表面を洗浄するウエハ洗浄方法において、オゾン水洗浄により、複数の層からなる酸化膜を形成する第1オゾン水洗浄工程と、第1オゾン水洗浄工程後のウエハ表面をブラシ洗浄する機械的洗浄工程と、ウエハ表面に形成された酸化膜を、フッ酸溶液洗浄によりウエハ表面側の一層のみを残して剥離するフッ酸溶液洗浄工程と、フッ酸溶液洗浄終了後のウエハ表面に対し、更にオゾン水洗浄により酸化膜を形成する第2オゾン水洗浄工程とを含む。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 仕上げ研磨後の半導体ウエハの表面に対し、オゾン水洗浄により、複数の層からなる酸化膜を形成する第1オゾン水洗浄工程と、フッ酸溶液洗浄により、ウエハ表面に形成された酸化膜をウエハ表面側の層を残して剥離するフッ酸溶液洗浄工程と、フッ酸溶液洗浄終了後のウエハ表面に対し、更にオゾン水洗浄により酸化膜を形成する第2オゾン水洗浄工程と、を含むことを特徴とするウエハ洗浄方法。

【請求項2】 前記フッ酸溶液洗浄工程は、ウエハ表面に形成された酸化膜をウエハ表面側の一層のみを残して剥離するものであることを特徴とする請求項1に記載のウエハ洗浄方法。

【請求項3】 前記フッ酸溶液洗浄工程は、濃度約0.5%の前記フッ酸溶液により約5秒間の洗浄処理を行うものであることを特徴とする請求項1又は2に記載のウエハ洗浄方法。

【請求項4】 前記第1オゾン水洗浄工程終了後で前記フッ酸溶液洗浄工程前のウエハ表面を、機械的に洗浄する機械的洗浄工程を更に含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のウエハ洗浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、仕上げ研磨後の半導体ウエハを洗浄するウエハ洗浄方法に関するものであり、特にオゾン水とフッ酸溶液を用いたウエハ洗浄方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、シリコン単結晶インゴットから切り出されたシリコンウエハは、ラッピング工程、エッチング工程の後、ウエハ表面の平坦化のため研磨剤を用いた鏡面研磨工程が施される。一般に、シリコンウエハ表面の清浄度は、半導体デバイス特性に直接影響を与え、清浄度が低下すると、デバイスパターン形成時の不良原因となったり、半導体デバイスの電気的特性等に悪影響を及ぼす。

【0003】ウエハ基板表面の清浄度の低下は、ウエハ基板表面の微細な凹凸の他、ウエハ加工の各工程でウエハ基板表面に付着したパーティクル（微粒子）等の異物にも起因している。このため、鏡面研磨工程後は、ウエハ表面に残存するパーティクル等の異物を除去するために洗浄処理を行っている。

【0004】洗浄処理の一つとしてウエハを一枚ごとにその中心周りに回転させながら洗浄を行うスピンドル洗浄があげられるが、このスピンドル洗浄として、従来から次のような洗浄方法が行われている。まず、鏡面研磨の仕上げ研磨後のウエハ表面をオゾン水により洗浄することにより、ウエハ表面に酸化膜を形成する。これにより、ウエハ表面に付着したパーティクル等の異物はウエハ表面か

ら浮いてくる。次いで、希フッ酸を含む溶液によりウエハ表面を洗浄し、ウエハ表面に形成された酸化膜を完全に剥離することにより、酸化膜と共にウエハ表面のパーティクルを除去する。そして、更にウエハ表面をオゾン水洗浄する。これにより、ウエハ表面にはパーティクルの少ないきれいな状態の酸化膜が形成される。このようなオゾン水洗浄とフッ酸溶液による洗浄処理を、繰り返し行うことにより、ウエハ表面に発生するパーティクルを最小限に抑えていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来の洗浄方法では、希フッ酸処理によってウエハ表面に形成された酸化膜を全て剥離しているため、希フッ酸処理後のウエハ表面は酸化膜のないむき出しの面になっている。このウエハ表面は疎水面であるため、せっかく希フッ酸処理によってパーティクルを除去したとしても、パーティクルの再付着が生じやすい状態となってしまう。このため、パーティクルの再付着により、その後オゾン水洗浄を行っても最終的にはウエハ表面のパーティクルを増加させてしまうという問題がある。

【0006】また、従来の洗浄方法では、ウエハ表面からパーティクル等の異物を確実に除去するために、オゾン水洗浄及び希フッ酸溶液洗浄を繰り返し行っているため、洗浄処理に時間を要するという問題もある。

【0007】本発明はこのような問題点に鑑みてなされたものであり、確実にウエハ表面のパーティクルの低減を図ることができるウエハ洗浄方法を提供することを主な目的とする。本発明の別の目的は短時間の洗浄処理で確実にパーティクルの低減を図ることができるウエハ洗浄方法を提供することである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1に係る発明は、仕上げ研磨後の半導体ウエハの表面に対し、オゾン水洗浄により、複数の層からなる酸化膜を形成する第1オゾン水洗浄工程と、フッ酸溶液洗浄により、ウエハ表面に形成された酸化膜をウエハ表面側の層を残して剥離するフッ酸溶液洗浄工程と、フッ酸溶液洗浄終了後のウエハ表面に対し、更にオゾン水洗浄により酸化膜を形成する第2オゾン水洗浄工程と、を含むことを特徴とする。

【0009】この請求項1に係る発明では、仕上げ研磨後のパーティクルが多量に付着しているウエハ表面に、第1オゾン水洗浄工程によって複数層からなる酸化膜を形成し、その後、フッ酸溶液洗浄工程によってこの酸化膜層をウエハ表面側の層を残して剥離する。このため、フッ酸溶液洗浄後のウエハ表面は疎水状態とならず、パーティクルの再付着が防止される。その後、第2オゾン水洗浄工程によってウエハ表面をオゾン水洗浄を行うことにより、ウエハ表面にはパーティクルの残存しない高

ば、希フッ酸処理によってウエハ表面が疎水面となりパーティクルの再付着を生じやすい従来のウエハ洗浄方法に比べて、確実にパーティクルの低減を図ることが可能となる。

【0010】また、本発明では、このように第1オゾン水洗浄工程、フッ酸溶液洗浄工程及び第2オゾン水洗浄工程の一連の工程によって確実にパーティクルの低減が図られるので、オゾン水洗浄とフッ酸溶液洗浄を何度も繰り返す必要はなく、洗浄処理時間の短縮化にも繋がる。

【0011】本発明における複数の層からなる酸化膜とは、シリコン原子の結晶構造の層をいい、第1オゾン水洗浄工程により形成する酸化膜の層は少なくとも2層以上である必要がある。

【0012】第1オゾン水洗浄工程は、ウエハ表面に複数の層からなる酸化膜を形成するのであれば良く、このためのオゾン水の濃度、洗浄時間は任意に定めることができる。

【0013】フッ酸溶液洗浄工程は、ウエハ表面に形成された酸化膜をウエハ表面側の層を残して剥離するものであれば良く、剥離する層に応じて、フッ酸溶液の濃度、洗浄時間は任意に定めることができる。また、ウエハ表面側に残す酸化膜の層の数や割合及び剥離する酸化膜の層の数や割合は本発明では特に限定しない。例えば、酸化膜の層を最上層から全体の1/3程度剥離するように構成することができるが、ウエハ表面側に残す酸化膜の層数が最も最適なものとして、請求項2に係る発明が挙げられる。

【0014】請求項2に係る発明は、請求項1に記載のウエハ洗浄方法において、前記フッ酸溶液洗浄工程は、ウエハ表面に形成された酸化膜をウエハ表面側の一層のみを残して剥離するものであることを特徴とする。

【0015】この請求項2に係る発明は、フッ酸溶液洗浄工程がウエハ表面に形成された酸化膜をウエハ表面側の一層のみを残して剥離するので、酸化膜に浮いてきたパーティクルの大部分を酸化膜の剥離と共に除去することができ、パーティクルの更なる低減を図ることができる。

【0016】請求項3に係る発明は、請求項1又は2に記載のウエハ洗浄方法において、前記フッ酸溶液洗浄工程は、濃度約0.5%の前記フッ酸溶液により5秒間程度の洗浄処理を行うものであることを特徴とする。

【0017】この請求項3に係る発明は、フッ酸溶液洗浄工程の好ましい態様であり、本願発明者が種々のパターンで実験した結果、濃度約0.5%のフッ酸溶液により5秒間程度の洗浄処理を行った場合に、パーティクルの低減効果が最も現れたものである。

【0018】請求項4に係る発明は、請求項1～3のいずれか1項に記載のウエハ洗浄方法において、前記第1オゾン水洗浄工程終了後で前記フッ酸溶液洗浄工程前の

ウエハ表面を、機械的に洗浄する機械的洗浄工程を更に含むことを特徴とする。

【0019】この請求項2に係る発明では、第1オゾン水洗浄工程終了後でフッ酸溶液洗浄工程前の機械的洗浄工程で、ウエハ表面を機械的洗浄処理により、第1オゾン水洗浄工程による酸化膜形成によって浮上したパーティクルのうち、大きいサイズのパーティクルを除去する。このため、次工程のフッ酸溶液洗浄工程で酸化膜層の剥離により、大きいサイズのパーティクルが残存することはなく、さらなるパーティクルの低減が図られる。

【0020】本発明における機械的洗浄工程は、ウエハ表面を機械的に洗浄するものであれば良く、例えばロールブラシによる洗浄、ディスクブラシによる洗浄があげられるがこれらに限定されるものではない。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に添付図面を参照して、この発明に係るウエハ洗浄方法の好適な実施の形態を詳細に説明する。本実施形態のウエハ洗浄方法は、鏡面研磨の仕上げ研磨処理終了後のシリコンウエハを一枚ずつその中心周りに回転させながら洗浄するいわゆる枚葉式スピ

ン洗浄法により行うものである。  
【0022】（ウエハ洗浄装置の構成）図1は、本実施形態のウエハ洗浄装置の概略構成図である。図1に示すように、本実施形態のウエハ洗浄装置1は、研磨装置からのシリコンウエハの搬送路10と、搬送されてきたシリコンウエハの表面にオゾン（O<sub>3</sub>）水又はフッ化水素（HF）溶液を供給して洗浄する第1洗浄部2と、ウエハをロールブラシ11により機械洗浄する第2洗浄部3と、ウエハを第1洗浄部2と第2洗浄部3との間で搬送するロボットハンド4とを主に備えている。

【0023】第1洗浄部2は、研磨装置（図示せず）から搬送されてくるウエハを載置する基台5と、オゾン水を噴射する第1ノズル7と、フッ化水素溶液を噴射する第2ノズル8と、基台5を回転させる回転駆動機構（図示せず）とから構成される。第1ノズル7には、濃度10ppmのオゾン水を貯蔵したオゾン水タンクに接続されており、当該タンクから供給されるオゾン水を噴射するようになっている。第2ノズル8には、濃度0.5%のフッ化水素溶液を貯蔵したフッ化水素溶液タンクに接続されており、当該タンクから供給されるフッ化水素溶液を噴射するようになっている。

【0024】第2洗浄部3は、ロールブラシ洗浄処理を行うものであり、ウエハを載置する基台6と、PVA製ロールブラシ11と、ロールブラシ11を軸心周りに回転させながら移動させる移動機構（図示せず）と、純水タンク（図示せず）、純水タンクから供給される純水をウエハ表面に噴射する2個の第3ノズル9とから構成される。

【0025】（ウエハ洗浄処理）次に、以上のように構成されたウエハ洗浄装置1によるウエハの洗浄処理につ

いて説明する。図2は本実施形態のウエハ洗浄処理によるウエハ表面の状態を各工程ごとき系列で模式的に示した工程図である。図2(a)は仕上げ研磨終了直後、図2(b)は1回目のオゾン水洗浄後、図2(c)はロールブラシ洗浄中、図2(d)はフッ化水素溶液洗浄中、図2(e)は2回目のオゾン水洗浄後、のウエハ表面の状態を示している。

【0026】仕上げ研磨終了後に第1洗浄部2に搬送されてきたウエハ表面は疎水面であるため、図2(a)に示すように多数のパーティクルが強固に付着した状態となっている。このウエハに対し、第1洗浄部2の第1ノズル7からオゾン水を噴射させて、1回目のオゾン水洗浄処理を行う(第1オゾン水洗浄工程)。この第1オゾン水洗浄工程では、ウエハを回転数100rpmで中心周りに回転させながら、濃度10ppmのオゾン水を流量1L/minで90秒間、ウエハ表面に供給することにより行う。これにより、図2(b)に示すようにウエハ表面には酸化膜が形成され、ウエハ表面のパーティクルが酸化膜上に浮いてきた状態となる。

【0027】次いで、ウエハをロボットハンド4によって第2洗浄部3へ移動し基台6上に載置する。そして、噴射口9から純水をウエハ表面に供給する。かかる純水洗浄を行いながら、ロールブラシ11を駆動機構によりその軸心周りに回転させてウエハ表面上を移動し、ロールブラシ洗浄処理を行う(機械洗浄工程)。このロールブラシ洗浄は、ウエハを回転数30rpmでその中心周りに回転させながら、ロールブラシ11を回転数600rpmで軸回転させて60秒間行う。このとき、図2(c)に示すように、酸化膜上に浮上してきたパーティクルの中でサイズの大きなパーティクルがロールブラシ洗浄により除去される。

【0028】次いで、ウエハをロボットハンド4によって第1洗浄部2へ戻し基台5上へ載置する。そして、第2ノズル8から濃度10ppmのフッ化水素溶液を約5秒間噴射して、ウエハ表面のフッ化水素溶液洗浄処理を行う(フッ酸溶液洗浄工程)。図2(d)に示すように、このフッ化水素溶液洗浄によって、ウエハ表面の酸化膜がシリコン原子1層分のみを残して剥離され、これにより酸化膜上に浮いてきた微小パーティクルも同時に除去される。即ち、本実施形態のフッ化水素溶液洗浄処理によって、ウエハ表面の酸化膜は完全に剥離されない状態で残り、ウエハ表面が疎水面となることはない。このため、ウエハ表面へのパーティクルの再付着が防止される。

【0029】次に、第1洗浄部2で、第1ノズル7から10ppmのオゾン水をウエハ表面に噴射することにより2回目のオゾン水洗浄を行う(第2オゾン水洗浄工程)。このオゾン水洗浄処理は、30秒間行う。これにより、図2(e)に示すように、ウエハ表面にはクリーンな酸化膜が形成される。第2オゾン水洗浄工程終了後

は、ウエハ表面の乾燥処理を行ってウエハ洗浄を終了する。

【0030】このように本実施形態のウエハ洗浄方法では、フッ化水素溶液洗浄処理によって酸化膜をウエハ表面側のシリコン原子1層分のみを残して剥離し、完全に酸化膜を剥離しないので、パーティクルの再付着が防止され、確実にパーティクルの低減を図ることができる。また、1回目のオゾン水洗浄(第1オゾン水洗浄工程)、ロールブラシ洗浄(機械的洗浄工程)、フッ化水素溶液洗浄(フッ酸溶液洗浄工程)、及び2回目のオゾン水洗浄(第2オゾン水洗浄工程)の一連の工程によってパーティクルを低減できるので、オゾン水洗浄とフッ酸溶液洗浄を何度も繰り返す必要はなく洗浄処理時間が短縮される。

【0031】尚、本実施形態のウエハ洗浄方法では、1回目のオゾン水洗浄(第1オゾン水洗浄工程)、ロールブラシ洗浄(機械的洗浄工程)、フッ化水素溶液洗浄(フッ酸溶液洗浄工程)、及び2回目のオゾン水洗浄(第2オゾン水洗浄工程)をこの順で行えば良く、ロールブラシ洗浄工程とフッ化水素溶液洗浄工程の間に純水洗浄やカソード水によるディスクブラシ洗浄の工程を含めても良く、また、2回目のオゾン水洗浄工程終了後に、純水洗浄、純水によるディスク洗浄、純水によるメガソニック洗浄等の工程を行った後乾燥工程に移行するようにしても良い。

【0032】また、本実施形態のウエハ洗浄方法では、フッ化水素溶液洗浄工程で使用するフッ化水素溶液の濃度を10ppmとし、洗浄時間を5秒間としているが、ウエハ表面の酸化膜を完全に剥離しないものであれば、任意の濃度、洗浄時間を採択することが可能である。

【0033】

【実施例】[実施例1]

(1) 洗浄処理のプロセス

仕上げ研磨後のシリコンウエハに対し以下のプロセスA及びプロセスBの処理を行った。

プロセスA: [1] → [2] → [3] → [4] → [6] → [7]

プロセスB: [1] → [2] → [3] → [4] → [5] → [6] → [7]

ここで、

[1] オゾン水洗浄(第1オゾン水洗浄工程)

[2] ロールブラシ洗浄(機械的洗浄工程)

[3] 純水洗浄

[4] フッ化水素溶液洗浄(フッ酸溶液洗浄工程)

[5] オゾン水洗浄(第2オゾン水洗浄工程)

[6] 純水洗浄

[7] 乾燥処理

としている。

【0034】(2) 洗浄条件

上記[1]、[2]、[4]、[5]の各工程の洗浄条件は以下の通

りである。

[1]オゾン水洗浄（第1オゾン水洗浄工程）

オゾン水濃度：10ppm 洗浄時間：90秒

[2]ロールブラシ洗浄（機械的洗浄工程）

洗浄時間：60秒

[4]フッ化水素溶液洗浄（フッ酸溶液洗浄工程）

フッ化水素溶液の濃度：0.5% 洗浄時間：5秒

[5]オゾン水洗浄（第2オゾン水洗浄工程）

オゾン水濃度：10ppm 洗浄時間：30秒

【0035】（3）実施結果プロセスA及びプロセスB 10

の各処理を実行後、ウエハ表面上に残存する80nm以

上のパーティクル数を測定したところ、以下のような結果が得られた。

プロセスA：パーティクル数（80nm以上）：980

プロセスB：パーティクル数（80nm以上）：370

【0036】（4）対比例

対比例として、以下のプロセスC、D、E、G、Hを

[4]フッ化水素溶液洗浄の条件を変えてそれぞれ実行し

た場合の80nm以上のパーティクル数を表1に

示す。

【0037】

【表1】

プロセス	処理順	[4]の条件	80nm以上の パーティクル数 (個)
C	研磨→[6]→[7]	—	180,000
D	研磨→[1]→[2]→[3]→[6]→[7]	—	29,000
E	研磨→[1]→[2]→[3]→[4]→[6]→[7]	フッ酸30秒	13,400
F	研磨→[1]→[2]→[3]→[4]→[6]→[7]	フッ酸5秒、オゾン水5 秒の3回交互処理	54,100
G	研磨→[1]→[2]→[3]→[4]→[6]→[7]	フッ酸5秒、オゾン水5 秒の5回交互処理	103,000
H	研磨→[1]→[2]→[3]→[4]→[6]→[7]	フッ酸5秒、オゾン水5 秒の7回交互処理	105,000

20

【0038】（5）評価

以上からわかるように、本実施例によれば、ウエハ表面の80nm以上のパーティクル数は対比例に比べて、きわめて低減していることがわかる。

【0039】【実施例2】

（1）洗浄処理のプロセス

以下の順で仕上げ研磨後のシリコンウエハに対してスピ

ン洗浄を行った。

[1]オゾン水洗浄（第1オゾン水洗浄工程）

[2]ロールブラシ洗浄（機械的洗浄工程）

[3]カソード水によるディスクブラシ洗浄

[4]純水洗浄

[5]フッ化水素溶液洗浄（フッ酸溶液洗浄工程）

[6]オゾン水洗浄（第2オゾン水洗浄工程）

[7]純水によるディスクブラシ洗浄

[8]純水によるメガソニック洗浄

[9]純水洗浄

[10]乾燥処理

【0040】（2）洗浄条件

洗浄条件は実施例1と同様である。

【0041】（3）実施結果

全プロセス終了後のパーティクル数（80nm以上）：

59個

この結果から分かるように、パーティクル数をほぼ除去することができた。

【0042】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、パーティクルの再付着を生じることなく、確実にパーティクルの低減を図れるという効果がある。また、オゾン水洗浄とフッ酸溶液洗浄を何度も繰り返す必要はなく、洗浄処理時間の短縮化が図られるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施形態のウエハ洗浄装置の概略構成図である。

【図2】本実施形態のウエハ洗浄処理によるウエハ表面の状態を各工程ごと時系列で模式的に示した工程図である。

【符号の説明】

1：洗浄装置

2：第1洗浄部

3：第2洗浄部

4：ロボットハンド

5、6：基台

7：第1ノズル

8：第2ノズル

9：第3ノズル

10：搬送路

11：ロールブラシ

W：シリコンウエハ

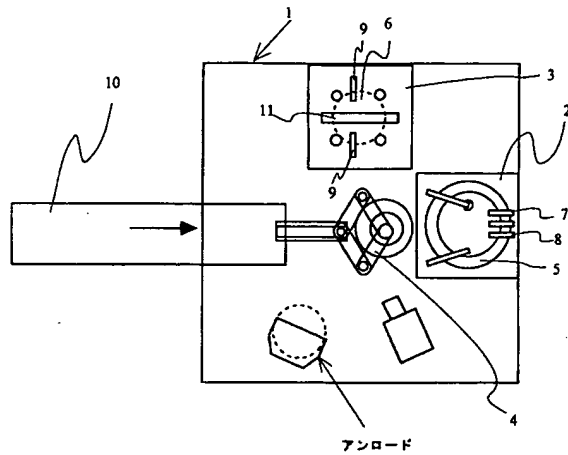
P：パーティクル

O：酸化膜

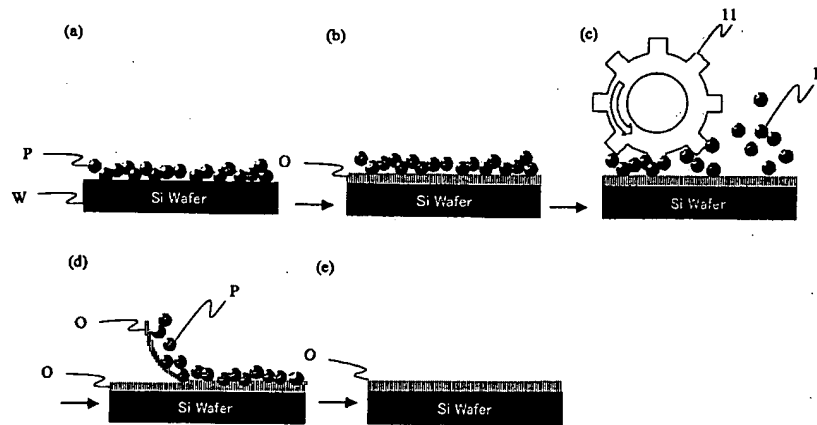
30

40

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 松崎 順一  
群馬県安中市中野谷555番地の1 株式会  
社スーパーシリコン研究所内

(72)発明者 林 健郎  
群馬県安中市中野谷555番地の1 株式会  
社スーパーシリコン研究所内  
F ターム(参考) 5F043 AA31 BB27 DD30 EE07 EE08  
EE35 GG10